Beiträge

zur

Kenntnis heterocyclischer Ringbildungen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II
der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Paul Spoerri
aus Uster.

BERN
Buchdruckerei Hans Schenk
1929

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. J. TAMBOR angenommen.

Bern, den 20. Juni 1929.

Der Dekan:
Prof. **H. Greinacher.**

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

To
my dear friend
Miss Barbara Pease.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für organische Chemie der Universität Bern unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Tambor ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. J. Tambor,

herzlich zu danken für den gütigen, unermüdlichen Beistand, den er mir während der Ausführung meiner Arbeit angedeihen liess.

Die umfangreichen Untersuchungen von St. v. Kostanecki, J. Tambor und ihren Schülern über die Flavone galten in erster Linie der Synthese dieser so wichtigen Naturkörper. Aber es darf nicht übersehen werden, dass diese Arbeiten auch unsere, vom rein theoretischen Standpunkt wichtigen Erkenntnisse, über den Mechanismus der Ringbildungen in fruchtbarer Weise vertieft haben. Die grosse Anzahl der bis heute untersuchten o-Oxy-chalkon-dibromide lässt sich ihrem Verhalten nach in drei Kategorien einreihen.

A. o-Oxy-chalkon-dibromide, welche der Behandlung mit Alkali unterworfen, trotz verschiedener Abänderung der Versuchsbedingungen, stets nur Flavonderivate liefern. Dieser Art ist beispielsweise das von mir untersuchte 2-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromid. Bei der Einwirkung von 8% Natronlauge sowohl in der Siedehitze, als auch bei gewöhnlicher Temperatur, liefert es immer nur das 2'-Methoxy-flavon.

B. o-Oxy-chalkon-dibromide, welche bei gleicher Behandlung stets nur Cumaranonderivate ergeben; z. B. liefert das 2'-Oxy-4'-methoxy-4-aethoxy-2-3-benzolo-chalkon-dibromid stets das 6-Methoxy-4'-aethoxy-2'-3'-benzolo-benzal-cumaranon.[1])

C. o-Oxy-chalkon-dibromide, aus denen bei der Einwirkung von Alkali durch Abänderung der Versuchsbedingungen (Aenderung der Konzentration, der Temperatur, der Einwirkungsdauer u. s. w.) sich sowohl das Flavon- als auch das Cumaranonderivat erhalten lässt. In diese Kategorie fallen in erster Linie die aus o-Oxyacetophenon und aromatischen Aldehyden gewonnenen o-Oxychalkone. So liefert z. B. das 2'-Oxy-piperonal-acetophenon durch energische Verseifung das Piperonal-cumaranon, während Behandlung mit 8% Natronlauge in der Kälte zum Methylenaether des 3'-4'-Dioxyflavons führte.[2])

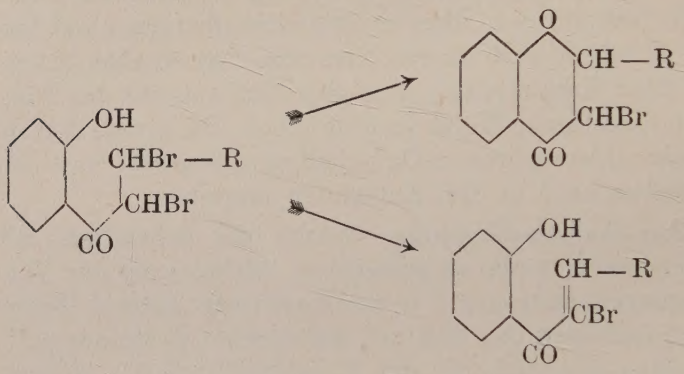
---

[1]) H. Müller, Dissertation, Bern 1924.

[2]) K. v. Auwers und L. Anschütz, B. 54, 1556 (1921).

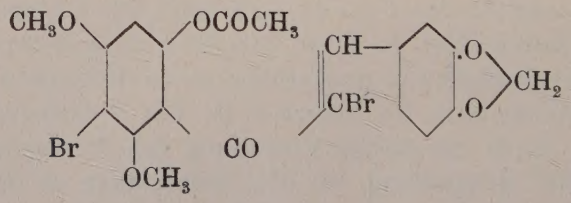
Ueber den eigentlichen Verlauf der Reaktion wurde folgendes festgestellt.

Unter der Einwirkung des Alkalis spaltet das o-Oxy-chalkon-dibromid zunächst ein Molekül Bromwasserstoff ab. Eine auf viele Erfahrungstatsachen sich stützende Regel sagt aus, dass ein zur Carbonylgruppe β-ständiges Bromatom viel beweglicher ist als ein α-ständiges. Infolgedessen kann die Abspaltung erfolgen.



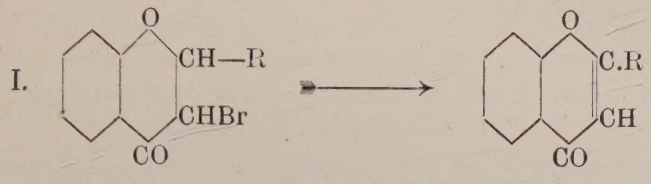
Es ist gelungen, Zwischenprodukte zu isolieren, welche nach dem Schema I und II gebaut waren, so dass somit dieser Reaktionsverlauf gesichert erscheint.

K. v. Auwers u. L. Anschütz[1]) haben das 3-Brom-6-methyl-4'-methoxy-flavanon, allerdings in nicht ganz reinem Zustande erhalten, während ein Körper dem Schema II entsprechend, von St. v. Kostanecki u. J. Tambor[2]) dargestellt wurde.



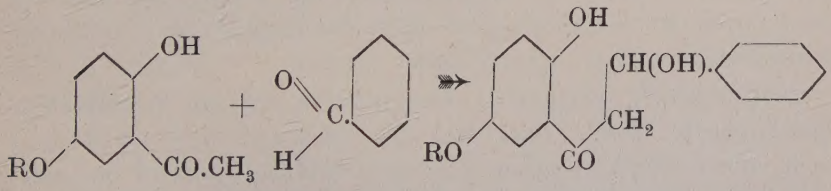
[1]) K. v. Auwers und L. Anschütz, B. **54**, 1556 (1921).
[2]) St. v. Kostanecki u. J. Tambor, B. **32**, 2267 (1899).

Der weitere Verlauf der Reaktion kann nicht zweifelhaft sein. Durch Abspaltung eines Moleküls HBr, verbunden mit Ringschluss, bildet sich aus dem Zwischenprodukt I ein Flavonderivat, während II in das Cumaranonderivat übergeht.



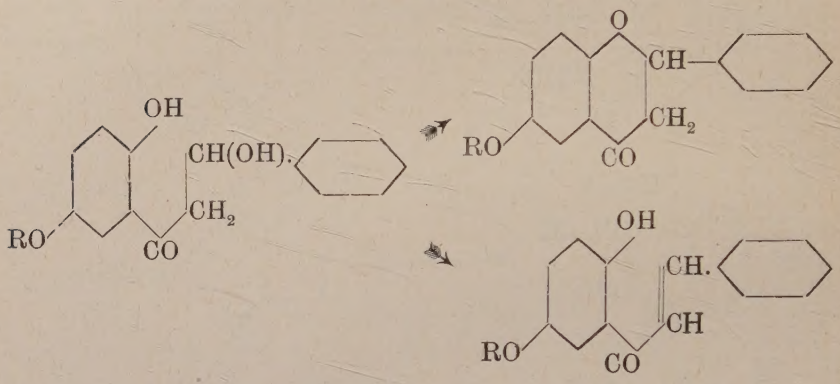
Es ergibt sich daraus, dass schon die Abspaltung des ersten Moleküls Bromwasserstoff bestimmend wirkt, ob sich der Flavon- oder Cumaranonring bilden wird. Und in welcher Weise sich dieses erste Molekül abspaltet, darüber entscheidet die grössere oder geringere Beweglichkeit der beiden in Frage kommenden H — Atome.

Das Verständnis für diese Reaktion wird sehr vertieft durch Betrachtung eines ganz analogen Vorgangs. Werden molekulare Mengen von o-Oxyketonen mit einem aromatischen Aldehyd bei Gegenwart von Alkali erhitzt, dann bildet sich zunächst das entsprechende Aldol.



Es spaltet sich nun ein Molekül Wasser ab und entsprechend der Richtung, in der dies erfolgt, bildet sich entweder das Chalkonderivat oder der Flavanonkörper.

In welcher Richtung diese Wasserabspaltung erfolgen wird, hängt wiederum von der grösseren oder geringeren Beweglichkeit der beiden in Frage kommenden Wasserstoffatome ab, von welchen auch in diesem Falle das eine in α-Stellung zum Carbonyl steht, während das andere Bestandteil der Hydroxylgruppe ist.



Es konnte nun in ganz unverkennbarer Weise festgestellt werden, dass dies in erster Linie von den Strukturverhältnissen abhängt. Ist beispielsweise die Oxyketonkomponente in p-Stellung zum Hydroxyl substituiert, so wird dadurch die Reaktionsfähigkeit des Hydroxylwasserstoffatoms beträchtlich erhöht.

Als St. v. Kostanecki, R. Levi und J. Tambor[1]) den Chinacetophenon-monoaethylaether mit Benzaldehyd paarten, erhielten sie ausschliesslich das 5-Aethoxyflavanon.

Wenn also als sicher angenommen werden darf, dass strukturelle Verhältnisse in erster Linie den Flavanonringschluss bestimmen, so darf doch auch nicht der Einfluss der Reaktionsbedingungen ausser acht gelassen werden.

M. Müller[2]), welcher 1-Aceto-2-Naphtol mit Anisaldehyd kondensierte, fand, dass bei Gegenwart von Alkohol sich immer Chalkon neben Flavanon bildet, während bei vollständigem Ausschluss von Alkohol ausschliesslich Flavanon entsteht.

---

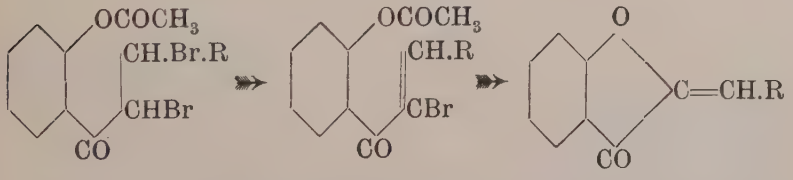
[1]) St. v. Kostanecki, R. Levi und J. Tambor , B. 32, 326 (1899).
[2]) M. Müller, Dissertation, Bern 1929.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher das 1-Aceto-2-Naphtol mit aromatischen Aldehyden Flavanonderivate liefert, während alle Methoden versagten, als ich versuchte, o-Oxyacetophenon und β-Naphtolaldehyd zum 2′-Oxy-5′-6′-benzoloflavanon zu kondensieren.

Die wichtige Frage, warum aus Acetoxy-chalkon-dibromiden beim Verseifen sowohl Flavone als auch Cumaranone hervorgehen können, hat St. v. Kostanecki und J. Tambor[1]) veranlasst, folgenden Erklärungsversuch zu geben.

Sie führen die Bildung des 6- oder 5-gliedrigen Ringes auf die mehr oder weniger leichte Verseifbarkeit der Acetoxychalkondibromide zurück. Bei leichter Verseifbarkeit treten in erster Phase das β-ständige Bromatom und der Acetylrest aus, und der Ring kann sich schliessen, das schon oben erwähnte Zwischenprodukt I ergebend.

Bei schwierigerer Verseifbarkeit kommt es zuerst zu einer HBr—Abspaltung in der Seitenkette, während in 2. Phase die Bildung des 5-gliedrigen Ringes stattfindet.



Ergänzend wurde angenommen, dass diese mehr oder weniger leichte Verseifbarkeit in direktem Zusammenhange mit strukturellen Verhältnissen stehe.

---

[1]) St. v. Kostanecki und J. Tambor, B. **32**, 2268 (1899).

Diesem Erklärungsversuche wurde von K. v. Auwers und L. Anschütz[1]) nicht zugestimmt. Sie konnten an Hand eines reichen Tatsachenmaterials nachweisen, dass es auf den Verlauf der Reaktion keinen Einfluss ausübt, wenn statt der Acetoxy-chalkondibromide die entsprechenden freien Oxychalkondibromide der Einwirkung des Alkalis unterworfen werden. Auch G. Plattner[2]) erhielt, als er einerseits das 2'-Acetoxy-2-aethoxy-chalkon-dibromid, andrerseits das entsprechende 2'-Oxy-2-aethoxy-chalkon-dibromid verseifte, in beiden Fällen das 2'-Aethoxy-flavon.

K. v. Auwers nimmt weiter an, dass beide möglichen Ringbildungen nebeneinander sich abspielen, und lediglich die Reaktionsgeschwindigkeiten je nach den gewählten Versuchsbedingungen verschieden sein müssen. Er glaubt daher mit den Versuchsbedingungen ein Mittel in der Hand zu haben, die Reaktionsgeschwindigkeit derart zu vergrössern, dass praktisch nur das Flavon- oder das Cumaranonderivat entsteht. In dieser allgemeinen Formulierung hält die Ansicht von K. v. Auwers und L. Anschütz neueren und neuesten Untersuchungen nicht stand. Es gibt zwar eine grössere Anzahl von o-Oxy-chalkon-dibromiden, diejenigen der Kategorie C., welche je nach den Versuchsbedingungen entweder Flavonkörper oder Oxindogenide ergeben. Dagegen ist es aber noch nie gelungen, aus Bromiden der Kategorie B. das entsprechende Flavonderivat zu erhalten. Dies veranlasst mich zur Annahme, dass die strukturellen Verhältnisse in erster Linie für den Verlauf der Reaktion massgebend sein können.

Es war meine Aufgabe, das Verhalten verschiedener o-Acetoxy-chalkon-dibromide, wenn sie einerseits bei Siedetemperatur, andrerseits bei Zimmertemperatur der Verseifung mit 8 % Natronlauge unterworfen werden, zu untersuchen.

Ich stellte das 2-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromid dar und fand, dass bei beiden Verseifungsarten das 2'-Methoxy-flavon sich bildet. Ebenso wurde auch aus dem 2-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon-dijodid nur 2'-Methoxy-flavon erhalten.

---

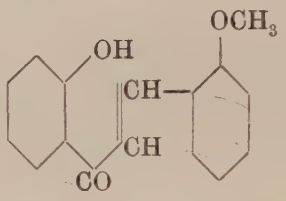
[1]) K. v. Auwers und L. Anschütz, B. 54, 1556 (1921).

[2]) G. Plattner, Dissertation, Bern 1927.

In einem zweiten Teile meiner Arbeit untersuchte ich das 2′-Acetoxy-2-oxy-5-6-benzolo-chalkon-dibromid. Es wurde dargestellt durch Kondensation von o-Oxyacetophenon mit β Naphtolaldehyd und nachheriger Acetylierung und Bromierung. Auch hier führte die Behandlung mit Alkali (bei Zimmertemperatur und in der Hitze) zum Flavonderivate.

Hingegen gab die Verseifung des 2′-Acetoxy-4-aethoxy-2-3-5′-6′-dibenzolo-chalkon-dibromides mit 8% Natronlauge bei Zimmertemperatur ein Gemisch, 4′-Aethoxy-5-6-2′-3′- dibenzoloflavon und 4′-Aethoxy-4-5-2′-3′-dibenzolo-benzal-cumaranon. Wird dagegen die Verseifung durch mehrstündiges Kochen mit Pyridin ausgeführt, so wird nur das Flavonderivat erhalten.

Kondensation des o-Oxyacetophenons mit Salicylaldehyd-methylaether.



(2-Methoxy-2′-oxychalkon)

Die Kondensation wurde nach 2 Methoden ausgeführt. I. Molekulare Mengen Salicylaldehydmethylaether (1 gr) und o-Oxyacetophenon (1 gr) wurden in Alkohol aufgelöst und mit einer heissen Lösung von 5 gr Aetzkali in 50 gr. Alkohol langsam und unter gutem Schütteln versetzt. Die alkoholisch-alkalische Lösung lässt man 3 Stunden lang stehen und erhitzt sie dann 30 Minuten unter Rückflusskühlung zum gelinden Sieden. Die rote Lösung wird beim Kochen dunkler. Erkaltet wird sie auf Eis gegossen, und es scheidet sich ein orangeroter, flockiger Körper ab. Nun wird unter Rühren bis zur sauren Reaktion 25% Essigsäure hinzugegeben. Das freie Chalkonderivat scheidet sich aus und sinkt langsam zu Boden. Bei diesem Versuche erhielt ich es teils als rote, schmierige Masse, welche jedoch zum kristallisieren gebracht werden konnte, teils kristallinisch. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man das 2-Methoxy-2′-oxychalkon in feinen, goldgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 112°. II. 4 gr Salicylaldehydmethylaether und 4 gr o-Oxyacetophenon wurden in 20 gr Alkohol aufgelöst, mit 8 gr 50% Kalilauge versetzt und eine Stunde lang bei ca. 50° stehen gelassen.

Die Aufarbeitung erfolgt wie beim Versuch I. Nach diesem Verfahren scheidet sich das Chalkonderivat nach längerem Stehen in der Kälte in gelben Flocken ab.

0.2018 gr Substanz:	0,5600 gr CO_2 und 0,1006 gr H_2O	
$C_{16}H_{14}O_3$	Ber. C = 75,59%	H = 5,51%
	Gef. C = 75,68%	H = 5,58%

2-Methoxy-2′-acetoxy-chalkon.

Die Acetylierung wurde nach 2 Methoden ausgeführt.

I. 5 gr kristallisiertes Chalkonderivat werden mit 5 gr wasserfreiem, essigsaurem Natrium gemischt, mit Essigsäureanhydrid überschichtet und 5 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird unter gutem Rühren in viel kaltes Wasser eingegossen, und das Acetylprodukt scheidet sich als gelbliches Oel ab. Beim Stehen über Nacht wird es dickflüssig und kann durch fleissiges Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren gebracht werden. Die erstarrte Masse wird abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Es empfiehlt sich, das rohe Produkt in einer Reibschale mit Ligroin, in welchem das 2-Methoxy-2′-acetoxy-chalkon unlöslich ist, zu verreiben.

Das rohe Acetylprodukt ist ein gelbliches Pulver, und nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man schöne, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 60°.

II. 5 gr des Chalkonderivates werden in wenig Pyridin aufgelöst, das fünffache Volumen Essigsäureanhydrid hinzugesetzt und gut geschüttelt. Man lässt über Nacht stehen, und dann wird die Lösung unter gutem Rühren in mit Essigsäure angesäuertes Wasser gegossen. Das Acetylprodukt scheidet sich als Oel ab, und nach einigem Stehen und Reiben mit einem Glasstabe wird es fest erhalten. Dieses Verfahren liefert sehr gute Ausbeuten, und das zuerst ölige Produkt kann schneller fest erhalten werden als bei Versuch I.

0,203 gr Substanz:	0,5434 gr CO_2 und	0,0984 gr H_2O
$C_{18}H_{16}O_4$	Ber. C = 72,97%	H = 5,4%
	Gef. C = 73,00%	H = 5,41%

2-Methoxy-2′-acetoxy-chalkon-dibromid.

2,96 gr (1 Mol.) reine Acetylverbindung wurden in 50 cm^3 Chloroform aufgelöst und tropfenweise unter fortwährendem Schütteln mit einer Lösung von 1,6 gr Brom (2 Atome) in 50 cm^3 Chloroform versetzt. Die Lösung wird dann zum freiwilligen Verdunsten des Chloroforms sich selbst überlassen. Es hinterbleibt ein gelbbraunes Oel. Alle Bemühungen (Verreiben mit den verschiedenartigsten Lösungsmitteln, Stehenlassen in der Kälte u. s. w.) dieses Oel zur Kristallisation zu bringen, waren erfolglos.

Versuche zur Ringschliessung.

Das 2-Methoxy-2′-acetoxy-chalkon-dibromid wurde in wenig Essigester aufgelöst, und die Hälfte dieser Lösung zu folgenden Versuchen verwendet.

Versuch 1.

Die Lösung wird nach Zusatz von etwas Alkohol zum Sieden erhitzt und unter kräftigem Schütteln mit 20 cm^3 heisser 8% Natronlauge versetzt. Sie färbt sich dunkelrot und nach einer Stunde giesst man sie in viel Wasser; ein gelbes Oel scheidet sich aus. Es wird vom Wasser getrennt und mit wenig Alkohol verrieben, wobei es zu einer spröden Masse erstarrt. Gibt man mehr Alkohol hinzu, so geht alles in Lösung. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der alkoholischen Lösung gelbe Nädelchen ab. Sie waren mit Spuren einer klebrigen Substanz verunreinigt, mussten daher mehrmals aus Schwefelkohlenstoff und schliesslich aus Alkohol umkristallisiert werden. Man erhält so sehr reine, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 103°.

Die schwefelsaure Lösung ist gelb und zeigt schwache Fluoreszenz. Damit ist festgestellt, dass das Verseifungsprodukt mit dem von J. Margulies[1]) synthetisierten 2′-Methoxy-flavon identisch ist.

Versuch 2.

Die 2. Hälfte der Lösung wurde bei Zimmertemperatur unter kräftigem Schütteln mit 8% Natronlauge versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch 1. Es wurde das 2′-Methoxy-flavon erhalten.

2-Methoxy-2′-acetoxychalkon-dijodid.

Eine Lösug von 2,96 gr (1Mol.) 2-Methoxy-2′-acetoxy-chalkon in 20 cm^3 Pyridin[2]) wird unter kräftigem Schütteln mit einer Lösung von 2,56 gr Jod (2 Atome) in 20 cm^3 Pyridin versetzt. Die Lösung wird in einem verschlossenen Kölbchen einige Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt, und dann wird bei einer Bad-

[1]) Helv. Vol. II, 107 (1919)
[2]) E. Krause, B. **56**, 1801.

temperatur von 50 — 60° und 10 mm Druck das Pyridin abdestilliert. Es hinterbleibt eine dunkle, schmierige Masse, die in Alkohol aufgelöst wird. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols kristallisiert das 2-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon-dijodid in dunkeln Nädelchen vom Schmelzpunkt 184° aus.

Wegen Substanzmangel musste auf die Analyse verzichtet werden.

Ringschluss.

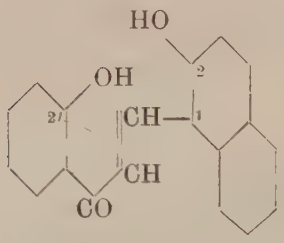
Zur Verseifung wurde das 2-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon-dijodid in wenig heissem Alkohol aufgelöst und unter starkem Schütteln mit 25 cm^3 heisser 8% Kalilauge versetzt. Man lässt erkalten und giesst das Ganze in viel Wasser, wobei sich ein gelber, flockiger Niederschlag abscheidet.

Er wird abfiltriert, aus Alkohol umkristallisiert, und man erhält gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 103°.

Gleich dem 2-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromid führt auch die entsprechende Jodverbindung zum 2'-Methoxy-flavon.

Kondensation des o-Oxyacetophenons mit β-Naphtolaldehyd.

(2′-2-Dioxy-5-6-benzolo-chalkon).



Molekulare Mengen o-Oxyacetophenon (1 gr) und β-Naphtolaldehyd (1,3 gr) werden in 10 cm^3 Pyridin aufgelöst und mit einer heissen Lösung von 5 gr Aetzkali in 20 cm^3 Alkohol unter Umschütteln versetzt, wobei kräftige Reaktion eintritt. Die Lösung färbt sich blutrot, und es scheidet sich ein gelber Körper ab. Das Ganze wird nun 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei die Lösung sich dunkler färbt. Man lässt erkalten, giesst in Eiswasser und erhält eine blutrote Lösung, die tropfenweise mit 25% Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt wird. Das Chalkonderivat scheidet sich als intensiv gelb gefärbter Körper ab, und man lässt zweckmässig das Ganze einige Zeit in der Kälte stehen. Der gelbe Niederschlag ballt sich dann flockig zusammen und kann leicht filtriert werden. Er wird gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepresst.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das 2′-2-Dioxy-5-6-benzolo-chalkon in feinen, grünstichig-gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 162—163°. Seine schwefelsaure Lösung ist intensiv rot und fluoresziert nach kurzer Zeit grün.

10% kalte Natronlauge löst es spielend leicht, wobei eine gelbe Lösung entsteht.

0,1996 gr Substanz:	0,574 gr CO_2 und 0,0896 gr H_2O	
$C_{19}H_{14}O_3$	Ber. C = 78,62%	H = 4,83%
	Gef. C = 78,43%	H = 5,02%

Bessere Ausbeute liefert folgendes Verfahren: Molekulare Mengen o-Oxyacetophenon (1 gr.) und β-Naphtolaldehyd (1,3 gr.) werden in 10 cm^3 Alkohol aufgelöst. Die Lösung wird mit einer heissen Lösung von 5 gr. Aetzkali in 20 cm^3 Alkohol unter kräftigem Schütteln versetzt, und das Ganze 12 Stunden unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Man lässt erkalten, giesst in Eiswasser und versetzt mit 50% technischer Milchsäure bis zur schwach sauren Reaktion.

Das Chalkonderivat scheidet sich ab und wird, wie geschildert, aufgearbeitet.

Zusatz von etwas Kochsalz bewirkt eine sehr schnelle und leicht filtrierbare Abscheidung des Chalkonderivates.

2'-2-Diacetoxy-5-6-benzolo-chalkon.

5 gr des Chalkonderivates werden in wenig Pyridin aufgelöst, mit dem fünffachen Volumen Essigsäureanhydrid versetzt und gut geschüttelt. Man lässt über Nacht stehen. Die Lösung wird dann unter gutem Rühren in mit Essigsäure angesäuertes Wasser gegossen, und das Acetylprodukt scheidet sich als Oel ab. Auch nach tagelangem Stehen war das Oel nicht zum Erstarren zu bringen. Wird es jedoch mit Ligroin verrieben, dann wird es sofort spröde und zerfällt in ein grau-weisses Pulver.

Aus Alkohol umkristallisiert, wird das 2'-2-Diacetoxy-5-6-benzolo-chalkon in schwach gelblichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 123° erhalten.

0,2408 gr Substanz: 0,6488 gr CO_2 und 0,1032 gr H_2O
$C_{23}H_{18}O_5$ Ber. C = 73,79% H = 4,81%
Gef. C = 73,48% H = 4,80%

2'-2-Diacetoxy-5-6-benzolo-chalkon-dibromid.

Die Bromierung erfolgte nach folgenden Methoden:

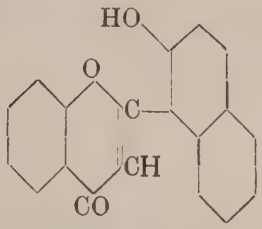
I. 1 Mol. der reinen Acetylverbindung (3,7 gr) wurde in 50 cm^3 Chloroform aufgelöst, und tropfenweise unter fortwährendem Schütteln eine Lösung von 1,6 gr Brom (2 Atome) in 50 cm^3 Chloroform hinzugegeben. Die Lösung wird dann zum freiwilligen Verdunsten des Chloroforms sich selbst überlassen, und es hinterblieb ein gelb-braunes Oel.

II. 2,2 gr der Acetylverbindung werden mit 3,2 gr (2 Mol.) Pyridindibromid in der Reibschale verrieben. Die entstandene gelbe, teigige Masse wird mit Aether übergossen und gut verrieben. Dann wird vom Ungelösten abfiltriert, und die aetherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten das 2'-2-Diacetoxy-5-6-benzolo-chalkon-dibromid als gelb-braunes, dickflüssiges Oel.

III. 1 gr der Acetylverbindung und ca. 2 gr salzsaures Pyridin[1]) werden in wenig Eisessig aufgelöst. Zu dieser Lösung wird tropfenweise und unter fortwährendem Schütteln eine Lösung von 0,5 gr Brom in 10 cm^3 Eisessig hinzugegeben. Die Lösung wird dann bei 50 bis 60° im Vakuum eingedampft, das zurückbleibende Oel in Aether aufgenommen und mit wenig Wasser geschüttelt. Die vom Wasser abgetrennte und über entwässertem Natriumsulfat getrocknete, aetherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten ein gelb-braunes Oel.

[1]) K. W. Rosenmund, B. **56**, 1262 (1923).

2'-Oxy-5'-6'-benzolo-flavon.



2 gr rohes Bromierungsprodukt wurden bei Zimmertemperatur in wenig Alkohol aufgelöst, mit 25 cm^3 8% Natronlauge versetzt und gut geschüttelt. Die Lösung färbt sich dunkel. Nach 2-stündigem Stehen giesst man sie in viel Wasser; es scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepresst wird. Da die Prüfung auf Halogen positiv ausfiel, wurde das Verseifungsprodukt in Alkohol gelöst, nochmals mit Natronlauge versetzt und gut geschüttelt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, und es scheidet sich wieder ein flockiger Körper ab, der filtriert, gut ausgewaschen und getrocknet wird. Das amorphe Pulver war Halogenfrei. Da es nur wenig Neigung zur Kristallisation zeigte, wurde die Acetylverbindung dargestellt.

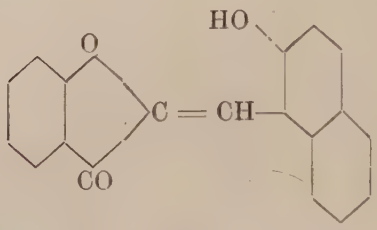
2'-Acetoxy-5'-6'-benzolo-flavon.

1 gr Flavonderivat wird mit 1 gr wasserfreiem Natriumacetat gemischt, mit Essigsäureanhydrid überschichtet und 5 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt, gut geschüttelt, und das Acetylprodukt scheidet sich als bald erstarrendes, gelbes Oel ab. Es wird abfiltriert, gut ausgewaschen und auf Ton abgepresst.

Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man das 2'-Acetoxy-5'-6'-benzolo-flavon in schönen, zu Drusen vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 163 — 164°. Seine schwefelsaure Lösung ist nicht gelb, sondern rot und fluoresziert schwach. Das Acetylprodukt enthält **minime Spuren** des Oxindogenides, das sich bei der Verseifung neben dem Flavonkörper gebildet hat.

5,260 mg Substanz: 14,685 mg CO_2 und 2,05 mg H_2O
$C_{21}H_{14}O_4$ Ber. C = 76,3 % H = 4,36%
Gef. C = 76,16% H = 4,24%

2'-Oxy-5'-6'-benzolo-benzal-cumaranon.



Eine auf 50 — 60° erwärmte Lösung von 1,3 gr (1 Mol.) Cumaranon und 1,7 gr (1 Mol) β-Naphtolaldehyd in 10 cm^3 absolutem Alkohol wird mit 0,5 cm^3 reiner Salzsäure (Dichte 1,19) tropfenweise unter Schütteln versetzt. Man hält die Lösung noch 5 Minuten lang unter fortwährendem Schütteln auf dieser Temperatur und lässt dann langsam abkühlen, wobei sich Kristalle ausscheiden. Sie werden abfiltriert und auf Ton abgepresst.

Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man das 2'-Oxy-5'-6'-benzolo-benzal-cumaranon in kleinen, orangegelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 173°; ihre schwefelsaure Lösung ist intensiv rot.

0,1994 gr Substanz:	0,5800 gr CO_2 und 0,0754 gr H_2O	
$C_{19}H_{12}O_3$	Ber. C = 79,16%	H = 4,16%
	Gef. C = 79,33%	H = 4,23%

2'-Oxy-5'-6'-benzolo-flavon.

Die Unmöglichkeit, das acetylierte und bromierte Chalkonderivat, sowie sein Verseifungsprodukt, kristallisiert zu erhalten, veranlasste mich, nach der Ursache des Misserfolges zu forschen, und nach vielen Versuchen kam ich zum Ergebnis, dass ganz besonders darauf geachtet werden muss, die Zwischenglieder möglichst rein und gut kristallisiert zu erhalten. Ich beobachtete, dass oft geringste Verunreinigungen genügen, um die Kristallisation stark zu beeinträchtigen. Inbesondere wird das Acetylchalkon-dibromid leicht vom Lichte teilweise zersetzt, und dies verunmöglicht dann die Kristallisation des daraus erhaltenen Flavonderivates.

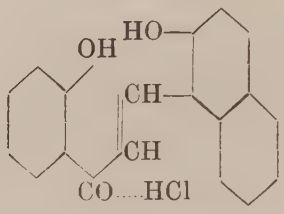
Folgendes Verfahren führte zum Ziele:

1 gr sehr reines 2′-2-Diacetoxy-5-6-benzolo-chalkon-dibromid wurde in 40 cm^3 Alkohol aufgelöst, zum Sieden erhitzt, mit 40 cm^3 8% Natronlauge versetzt und gut geschüttelt. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Man lässt sie 2 Stunden lang stehen, giesst dann in viel Wasser, wobei sich ein gelber, flockiger Niederschlag abscheidet. Er wird abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepresst. Aus Alkohol umkristallisiert, wurde das 2′-Oxy-5′-6′-benzolo-flavon in hellgelben, feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 160° erhalten.

Seine schwefelsaure Lösung ist rosarot (verunreinigt durch minime Spuren des Cumaranonderivates) und wird nach kurzem Stehen rein gelb.

0,1106 gr Substanz: 0,3201 gr CO_2 und 0,0384 gr H_2O
$C_{19}H_{12}O_2$ Ber. = 79,16% C H = 4,16%
Gef. = 78,93% C H = 3,89%

HCl-Verbindung des 2'-2-Dioxy-5-6-benzolo-chalkons.



Eine Lösung von 2 gr 2'-2-Dioxy-5-6-benzolo-chalkon in wenig Alkohol wurde zum Sieden erhitzt und vorsichtig mit 30 cm^3 reiner, konzentrierter Salzsäure (D. 1, 19) versetzt. Die Lösung, welche sich sofort intensiv rot färbt, wurde 1 Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Beim Stehen über Nacht schieden sich intensiv rote, metallisch glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 246° aus. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit rein gelber Farbe und intensiver Fluoreszenz. Sie sind unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, im Gegensatz zum 2'-2-Dioxy-5-6-benzolo-chalkon, welches sich spielend darin löst. In Aceton lösen sie sich mit rotvioletter Farbe. Pyridin gibt eine intensiv blaue Lösung, welche nach kurzer Zeit grün und schliesslich gelb wird.

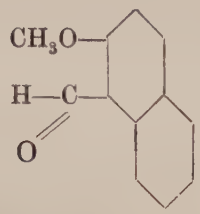
0,197 gr Substanz:	0,5063 gr CO_2 und 0,0819 gr H_2O	
$C_{19}H_{15}O_3Cl$	Ber. C = 69,83%	H = 4,59%
	Gef. C = 70,11%	H = 4,6 %

1 gr der Verbindung wurde in wenig Alkohol gelöst und mit viel Wasser versetzt. Die gelbe Lösung trübt sich, und beim Erwärmen scheidet sich ein dottergelber Niederschlag aus, der eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und über Nacht stehen gelassen wurde.

Das klare, fast farblose Filtrat gibt mit Silbernitratlösung und Salpetersäure versetzt, Halogenreaktion.

Der gelbe Niederschlag, aus Alkohol umkristallisiert, stellt feine, grünstichiggelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 163° dar. Damit und durch den Mischschmelzpunkt ist dieser Körper mit dem 2'-2-Dioxy-5-6-benzolo-chalkon identifiziert.

β-Naphtolaldehyd-methylaether.



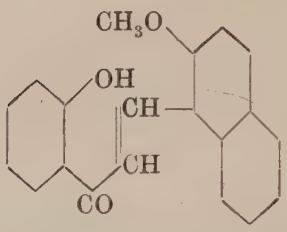
10 gr β-Naphtolaldehyd (1 Mol.) werden in Alkohol aufgelöst und auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Die heisse Lösung versetzt man mit 7 gr Dimethylsulfat (1 Mol.) und gibt unter stetem Schütteln eine siedende alkoholische Lösung von 2 gr. Aetznatron (1 Mol.) langsam hinzu. Der Zusatz von Alkali wird derart reguliert, dass die Reaktionsmasse stets schwach sauer bleibt. Bei saurer Reaktion ist sie dunkelrot gefärbt, ein Ueberschuss von Alkali färbt sie gelb.

Nach Zusatz des Alkali werden nochmals 7 gr Dimethylsulfat zugegeben, und wieder 2 gr Aetznatron, in Alkohol gelöst, vorsichtig zugetropft. Dann wird der Alkohol bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, der erkaltete Rückstand mit viel Wasser versetzt, und wenn nötig, alkalisch gemacht. Der β-Naphtolaldehyd-methylaether scheidet sich als Oel aus und wird mit Aether extrahiert.

Aus der aetherischen Lösung kristallisiert der β-Naphtolaldehyd-methylaether in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 84°.

Kondensation von o-Oxyacetophenon mit β-Naphtolaldehyd-methylaether.

(2′-Oxy-2-methoxy-5-6-benzolo-chalkon).



Molekulare Mengen o-Oxyacetophenon (3,3 gr) und β-Naphtolaldehyd-methylaether (4,5 gr) werden in 30 cm^3 absolutem Alkohol aufgelöst und mit 4 gr pulverisiertem Aetznatron versetzt. Die dunkelrote Lösung wird 3 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man lässt erkalten, giesst in Eiswasser und versetzt mit 50 % technischer Milchsäure bis zur schwach sauren Reaktion.

Das Chalkonderivat scheidet sich als intensiv gelb gefärbter Körper ab. (Zusatz von Kochsalz bewirkt sehr schnelle und gut filtrierbare Abscheidung). Er wird gut mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepresst.

Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man das 2′-Oxy-2-methoxy-5-6-benzolo-chalkon in feinen, gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 137°.

Seine schwefelsaure Lösung ist intensiv rot. Alkoholische Natronlauge löst es mit orangegelber Farbe. In wässriger, verdünnter Natronlauge ist es in der Kälte sehr schlecht und in der Wärme nur zum Teil löslich.

0,1914 gr Substanz:	0,5548 gr CO_2 und	0,0902 gr H_2O
$C_{20}H_{16}O_3$	Ber. C = 78,94%	H = 5,26%
	Gef. C = 79,05%	H = 5,27%

2′-Acetoxy-2-methoxy-5-6-benzolo-chalkon.

5 gr des Chalkonderivates werden in wenig Pyridin aufgelöst, mit dem fünffachen Volumen Essigsäureanhydrid versetzt, gut geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung

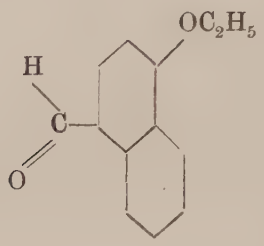
wird dann unter gutem Rühren in mit Essigsäure angesäuertes Wasser eingegossen, und das Acetylprodukt scheidet sich als Oel ab, das rasch erstarrt. Es wird abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepresst.

Aus Methylalkohol umkristallisiert, wird das 2'-Acetoxy-2-methoxy-5-6-benzolo-chalkon in schönen, gelben Täfelchen vom Schmelzpunkt 84° erhalten.

0,1994 gr Substanz:	0,5573 gr CO_2 und 0,0944 gr H_2O	
$C_{22}H_{18}O_4$	Ber. C = 76,30%	H = 5,20%
	Gef. C = 76,07%	H = 5,29%

Weil weder sein Dibromid, noch das Verseifungsprodukt kristallisiert zu erhalten waren, führte ich in dieser Reihe die Versuche nicht weiter.

α-Naphtoladehyd-aethylaether.

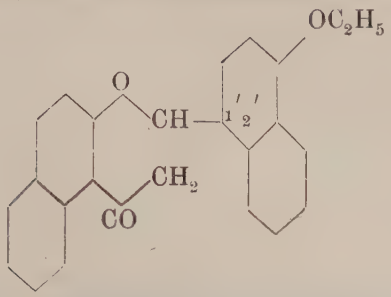


In einem Rundkolben werden 17 gr (1 Mol.) α-Naphtolaldehyd in eine Lösung von 28 gr ($2^1/_2$ Mol.) Bromaethyl und 50 cm^3 Alkohol eingetragen und auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt. Durch den Kühler gibt man in kleinen Portionen eine alkoholische Lösung von 7 gr ($1^1/_4$ Mol.) Aetzkali zu und erhitzt 10 Stunden lang. Die Beendigung der Aethylierung erkennt man am Verschwinden der alkalischen Reaktion.

Nach Beendigung der Reaktion stellt man den Kolben in eine Kältemischung. Es scheidet sich ein weisser Kristallbrei von α-Naphtolaldehyd-aethylaether und Bromkali ab, der abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und dann in $^1/_2$ Liter 2% Natronlauge eingetragen wird. Dabei geht unveränderter α-Naphtolaldehyd in Lösung, während der Aethylaether in ziemlich reiner, fast weisser Form zurückbleibt.

Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der α-Naphtolaldehyd-aethylaether weisse Blättchen, die bei 73° schmelzen.

4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavanon.



1 gr (1 Mol.) α-Naphtolaldehyd-aethylaether und 0,9 gr (1 Mol.) 1-Aceto-2-naphtol werden in Alkohol aufgelöst und in der Siedehitze mit 2 cm^3 50% Natronlauge versetzt. Die dunkelrote Lösung wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wobei sich ein rotgelber Niederschlag abscheidet.

Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol erhält man weisse, feine Nädelchen, die in geringer Menge von roten derben Nadeln, dem Chalkonderivate, begleitet sind.

Die Trennung beider Körper gelingt durch Auskochen mit Alkohol, in welchem die roten Nadeln leichter löslich sind. Das 4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavanon bildet weisse, kurze, feine Nädelchen, die bei 213° schmelzen. Die Lösung in konzentriert. Schwefelsäure ist smaragdgrün und zeigt eine schöne, blaugrüne Fluoreszenz.

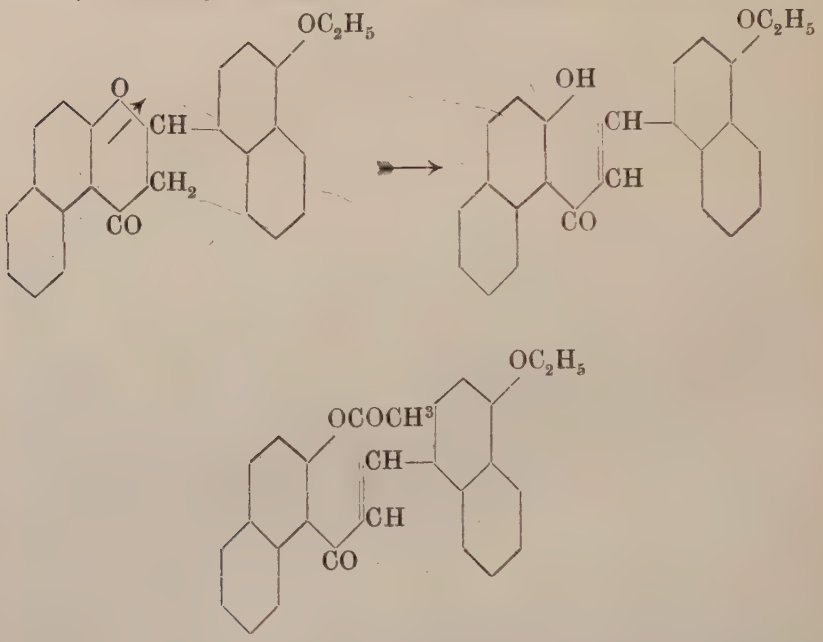
0,21 gr Substanz: 0,6263 gr CO_2 und 0,1021 gr H_2O
$C_{25}H_{20}O_3$ Ber. C = 81,52% H = 5,43%
Gef. C = 81,34% H = 5,44%

Bessere Aubeute liefert folgendes Verfahren:

1 gr (1 Mol.) α-Naphtolaldehyd-aethylaether und 0,9 gr (1 Mol.) 1-Aceto-2-naphtol werden in wenig Benzol aufgelöst, vorsichtig mit 1 gr feinpulverisiertem Natriumamid versetzt und $1^1/_2$ Stunden unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Erkaltet, wird die rote Lösung unter gutem Rühren in viel Wasser gegossen. Das Ganze wird mit Aether extrahiert, die aetherische Lösung wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und schliesslich der grösste Teil des Aethers abdestilliert. Aus der konzentrierten Lösung kristallisieren blassgelbe Nadeldrusen. Abfiltriert und aus Alkohol-Chloroform umkristallisiert, werden silberweisse, lange Nadeln des 4'-Aethoxy-5-6-2'-3'- dibenzolo-flavanons erhalten.

Aufspaltung des 4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavanons.

(2'-Acetoxy-4-aethoxy-2-3-5'-6'-dibenzolo-chalkon).



1 gr. Flavanonderivat wurde mit 10 cm³ Essigsäureanhydrid[1]) unter Zusatz von 1 gr entwässertem Natriumacetat 6 Stunden lang in gelindem Sieden gehalten. Wird das abgekühlte Reaktionsgemisch unter gutem Rühren in viel Wasser eingegossen, so scheidet sich ein gelbliches Oel ab, das beim Stehen über Nacht zu einem gelben Kuchen erstarrt. Er wurde abfiltriert, gut ausgewaschen, auf Ton abgepresst und aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden blassgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 111° erhalten.

0,1986 gr Substanz:	0,5746 gr CO_2 und 0,0929 gr H_2O	
$C_{27}H_{22}O_4$	Ber. C = 79,02%	H = 5,36%
	Gef. C = 78,9 %	H = 5,23%

[1]) Yasuhiko Asahina, Ueber die Konstitution des Naringenins. B. **61**, 1516 (1928)

2'-Acetoxy-4-aethoxy-2-3-5'-6'-dibenzolo-chalkon-dibromid.

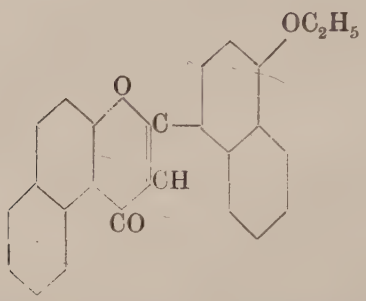
1,3 gr (1 Mol.) reine Acetylverbindung wurden in 50 cm^3 Schwefelkohlenstoff aufgelöst und tropfenweise unter fortwährendem Schütteln mit einer Lösung von 0,5 gr Brom (2 Atome) in 20 cm^3 Schwefelkohlenstoff versetzt. Die Lösung wird dann zum freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs sich selbst überlassen, und das Bromprodukt hinterbleibt als farbloses Pulver. (Da es sich am Lichte teilweise zersetzt, muss es im Dunkeln aufbewahrt werden.)

Aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, erhält man das 2'-Acetoxy-4-aethoxy-2-3-5'-6'-dibenzolo-chalkon-dibromid in farblosen, kleinen Kristallen vom Schmelzpunkt 135°.

0,19 gr Substanz:	0,3950 gr CO_2 und 0,0652 gr H_2O	
$C_{27}H_{22}O_4Br_2$	Ber. C = 56,84%	H = 3,86%
	Gef. C = 56,70%	H = 3,84%

Verseifung des 2'-Acetoxy-4-aethoxy-2-3-5'-6'-dibenzolo-chalkon-dibromides.

(4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavon.)



A. Mit 8% Natronlauge bei Zimmertemperatur.

2 gr 2'-Acetoxy-4-aethoxy-2-3-5'-6'-dibenzolo-chalkon-dibromid wurden fein gepulvert in 40 cm^3 Alkohol aufgeschlämmt, tropfenweise unter fortwährendem Schütteln mit 40 cm^3 8% Natronlauge versetzt und unter häufigem Schütteln 48 Stunden lang stehen gelassen. Es schied sich aus der roten Lösung ein gelber Kristallbrei ab, ein Gemisch von 2 Körpern. Er wurde abfiltriert und auf Ton abgepresst.

Aus dem mit viel Wasser versetzten Filtrate fiel nach einigem Stehen ein farbloser, pulvriger Körper aus. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man farblose, kleine Kristalle vom Schmelzpunkt 191°, die reines 4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavon sind.

Der gelbe Kristallbrei ist ein Gemisch von ca. $^2/_3$ Flavon- und $^1/_3$ Cumaranonderivat. Durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus Chloroform-Alkohol, lassen sich die beiden Körper trennen.

Das 4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavon wird in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 191° erhalten, die sich in Schwefelsäure gelb mit grüner Fluoreszenz auflösen.

0,1561 gr Substanz:	0,4672 gr CO_2 und 0,0683 gr H_2O	
$C_{25}H_{18}O_3$	Ber. C = 81,94%	H = 4,95%
	Gef. C = 81,65%	H = 4,90%

Das 4'-Aethoxy-4-5-2'-3'-dibenzolo-benzalcumaranon

kristallisiert in orangegelben Nädelchen, die bei 202° schmelzen. Die schwefelsaure Lösung ist intensiv rot.

B. Mit 8% Natronlauge bei 40°.

2 gr in 40 cm^3 Alkohol suspendiertes Bromprodukt wurden tropfenweise mit 8% Natronlauge versetzt und eine Stunde lang auf dieser Temperatur gehalten. Es resultierten die gleichen Produkte in den gleichen Mengenverhältnissen, wie bei Versuch A.

C. Mit Pyridin.

0,5 gr Bromprodukt wurde in 40 cm^3 Pyridin aufgelöst und mehrere Stunden lang unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung, in viel Wasser gegossen, schied einen gelben Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert.

Eine erste Fraktion war farblos und hatte den Schmelzpunkt 190°. Sie war halogenfrei und wurde durch den Mischschmelzpunkt als 4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavon identifiziert. Weitere Fraktionen waren mit noch unzersetztem Bromprodukt verunreinigt, und auf weitere Trennung wurde verzichtet.

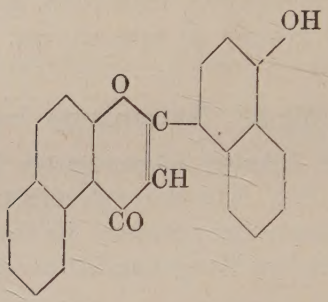
4'-Aethoxy-4-5-2'-3'-dibenzolo-benzal-cumaranon.

0,5 gr (1 Mol.) β-Naphtocumaranon und 0,6 gr (1 Mol.) α-Naphtolaldehydaethylaether werden in wenig absolutem Alkohol aufgelöst, auf 60° erwärmt und mit 3 cm^3 20% Natronlauge tropfenweise versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot, und das Cumaranonderivat scheidet sich aus. Es wird abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Aus Alkohol-Chloroform umkristallisiert, erhält man das 4'-Aethoxy-4-5-2'-3'-dibenzolo-benzalcumaranon in feinen, goldgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 202°.

Die schwefelsaure Lösung ist prachtvoll violett.

0,1768 gr Substanz:	0,5296 gr CO_2 und 0,0768 gr H_2O	
$C_{25}H_{18}O_3$	Ber. C = 81,94%	H = 4,95%
	Gef. C = 81,72%	H = 4,86%

4'-Oxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavon.



0,5 gr 4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavon wird in einem kleinen Schottkolben mit etwas Essigsäureanhydrid und 30 cm^3 Jodwasserstoffsäure (D=1,96) versetzt und 3 Stunden lang unter fleissigem Umschütteln gekocht. Hierauf setzt man Wasser zu, giesst die Lösung in 40 % Natriumbisulfitlösung und schüttelt gut durch. Der sich ausscheidende, braune Niederschlag wird abfiltriert und mit Natriumbisulfitlösung so lange ausgewaschen, bis er vollständig halogenfrei ist. Das getrocknete und fein pulverisierte Produkt mit verdünnter Natronlauge behandelt, geht fast vollständig in Lösung. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich das 4'-Oxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavon als hellbrauner, flockiger Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Da er nur wenig Neigung zum Kristallisieren zeigte, wurde gleich zur Acetylierung geschritten.

4'-Acetoxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavon.

Das Flavonderivat wird in wenig Pyridin aufgelöst und mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt. Man schüttelt gut und lässt die Lösung über Nacht stehen; dann giesst man sie in schwach mit Essigsäure angesäuertes Wasser. Es scheidet sich ein farbloses Oel ab, das bald erstarrt.

Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich farblose Drusen von kleinen prismatischen Kristallen, die bei 186° schmolzen.

4,619 mg Substanz:	13,306 mg CO_2 und		1,82 mg H_2O		
$C_{25}H_{16}O_4$	Ber. C	78,94%	H	4,21%	
	Gef. C	78,59%	H	4,40%	

Ueberführung des 4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzoloflavanons in das 4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzoloflavon nach dem Verfahren von A. Löwenbein[1])

3,5 gr Flavanonderivat werden in 100 cm^3 Benzol aufgelöst, mit 6 gr Phosphorpentachlorid versetzt und auf dem Wasserbade 15 Minuten lang erwärmt. Die Lösung färbt sich rot und bleibt klar. Man lässt abkühlen, und beim Stehen über Nacht scheidet sich ein rötlicher Körper ab, der abgesaugt und in wenig Alkohol eingetragen wird. Es wurde keine nennenswerte Wärmetönung beobachtet. Das Ganze wird mit viel Wasser versetzt, wobei ein gelber, flockiger Niederschlag sich abscheidet. Abfiltriert, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert, wurden silberweisse Nädelchen erhalten, die bei 210° schmelzen. Sie waren das Flavanonderivat.

Das rote vom abgesaugten Pentachlorid-doppelsalze erhaltene Filtrat wurde sich selbst überlassen, und nach dem freiwilligen Verdunsten des Benzols blieb ein dunkelroter Körper zurück, welcher mit viel Wasser versetzt wurde.

Nach längerem Stehen schied sich ein hellbrauner Niederschlag ab, der sich aber nur schwer abfiltrieren liess. Aus Alkohol-Chloroform umkristallisiert, wurde er als fein kristallines, farbloses Pulver erhalten und schmolz bei 190°. Die Identität dieses Körpers mit dem 4'-Aethoxy-5-6-2'-3'-dibenzolo-flavon wurde durch den Mischschmelzpunkt festgestellt.

---

[1]) A. Löwenbein, B. **57**, 1515 (1924).

Curriculum vitae.

Ich wurde am 30. April 1900 in Neuchâtel geboren. Ich besuchte die Schulen in Lausanne. Hierauf wurde ich Schüler an der technologisch-chemischen Abteilung des kant. Technikums in Burgdorf, an welcher ich 1920 das Chemikerdiplom erwarb. Ich widmete mich dann dem Studium der Chemie an den Universitäten Bern und Zürich.